

DERWENT-ACC-NO: 1984-131212

DERWENT-WEEK: 198421

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium contg. manganese phthalocyanine complex has high sensitivity and stability to heat and light

INVENTOR: ASAMI S; KUROIWA A ; NAKAGAWA S ; NANBA N

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP [DENK]

PRIORITY-DATA: 1982JP-177777 (October 11, 1982)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 59067093 A	April 16, 1984	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 59067093A	N/A	1982JP-177777
October 11, 1982		

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	B41M5/26	20060101
CIPS	G11B7/24	20060101
CIPS	G11B7/244	20060101
CIPS	G11B7/248	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 59067093 A

BASIC-ABSTRACT:

Recording medium contains (A) recording layer contg. (a) hexacoordination manganese phthalocyanine complex, on a base. (A) contains (a), (b) auto-oxidative cpd. or (c) thermoplastic resin. Pref. (a) contains 1 or 2 ligands of pKa 4-10. The manganese is bi- or tri-valent. The phthalocyanine is opt. substn. by 12 or less gps. (A) opt. contains other polymer,

oligomer,  
plasticiser, surfactant, lubricant, stabiliser, etc.

Pref. ligands are pyridines, e.g. pyridine, 3-methylpyridine, 4-aminopyridine, S-methyl-3-mercaptopypyridine, etc., quinolines, e.g. quinoline, 3-hydroxyquinoline, isoquinoline, 6-aminoquinoline, etc. acridines, e.g. acridine, 4-methylacridine, 3,6-diaminoacridine, pyridimines, e.g., 4-aminopyrimidine, 2,4,6-trihydroxypyrimidine, etc. Substits. on the phthalocyanines are, e.g. cyano, carboxyl, amino, alkyloxycarbonyl, alkylsulphonamide, etc. (b) is pref. nitrocellulose. (c) is, e.g. polyolefin, polyolefin copolymers, vinyl chloride copolymers, polyvinylidene copolymers, styrene copolymers etc. Ratio of (a) to (b) or (c) is 1:0.1-100 by wt.

Recording medium has high sensitivity on recording with visible light semiconductor laser, light emitting diode, etc. Recording medium forms well-shaped pits.

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM CONTAIN MANGANESE PHTHALOCYANINE COMPLEX

HIGH SENSITIVE STABILISED HEAT LIGHT

DERWENT-CLASS: A89 E23 G06 P75

CPI-CODES: A12-L02; A12-L03; A12-W01; E23-B; G06-C06; G06-D; G06-F04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M4 \*01\*

Fragmentation Code

A425 A960 C316 C710 D000 D011 D012 D019 D020 D021  
D022 D023 D024 D025 D029 D621 D622 D631 E111 E350  
F000 F012 F013 F014 F015 F016 F431 F432 F541 F543  
H100 H101 H102 H103 H121 H141 H142 H143 J011 J012  
J013 J014 J131 J132 J133 J231 J232 J521 J523 J592  
K353 K399 L143 L199 L910 M210 M211 M212 M213 M214  
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231  
M232 M233 M240 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283  
M320 M411 M510 M511 M520 M521 M530 M540 M630 M781  
Q345 Q454 R043 W002 W030 W326

UNLINKED-RING-INDEX-NUMBERS: 07541

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0209 0231 0232 0233 0305 0760 0837 1976 2809 2841  
Multipunch Codes: 04- 041 046 065 231 239 252 63& 634 658 688 034 04-  
041 046  
055 056 061 062 063 065 071 231 239 252 63& 634 658

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1984-055586

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1984-097091

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59—67093

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和59年(1984)4月16日  
 B 41 M 5/26 6906—2H  
 G 11 B 7/24 7247—5D 発明の数 2  
 G 11 C 13/04 7341—5B 審査請求 未請求

(全 11 頁)

④ 光記録媒体

⑤ 特 願 昭57—177777  
 ⑥ 出 願 昭57(1982)10月11日  
 ⑦ 発明者 南波憲良  
 東京都中央区日本橋一丁目13番  
 1号東京電氣化学工業株式会社  
 内  
 ⑧ 発明者 浅見茂  
 東京都中央区日本橋一丁目13番  
 1号東京電氣化学工業株式会社  
 内

⑨ 発明者 黒岩顯彦  
 東京都中央区日本橋一丁目13番  
 1号東京電氣化学工業株式会社  
 内  
 ⑩ 発明者 中川士郎  
 東京都中央区日本橋一丁目13番  
 1号東京電氣化学工業株式会社  
 内  
 ⑪ 出願人 ティーディーケイ株式会社  
 東京都中央区日本橋1丁目13番  
 1号  
 ⑫ 代理人 弁理士 石井陽一

明細書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 基体上に、マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体。
2. マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体が、pKa 4～10の配位子を1つまたは2つもつ特許請求の範囲第5項に記載の光記録媒体。
3. マンガンが2価または3価である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。
4. フタロシアニンが、非置換であるか、総計12個以下の置換基をもつ特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記録媒体。
5. 基体上に、マンガンフタロシアニンの6

配位構造の錯体と、自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂とを含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

6. マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体が、pKa 4～10の配位子を1つまたは2つもつ特許請求の範囲第5項に記載の光記録媒体。
7. マンガンが2価または3価である特許請求の範囲第5項または第6項に記載の光記録媒体。
8. フタロシアニンが、非置換であるか、総計12個以下の置換基をもつ特許請求の範囲第5項ないし第7項のいずれかに記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読取ヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による画像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になつてゐる。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ピットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このピットにより情報を記録し、このピットを読み出し光で検出して読み出しを行うものがある。

そして、このようなピット形成型の媒体の1例として、基体上に、ニトロセルロース等の自己酸化性化合物と光吸収体とを含む記録層を設置し、ニトロセルロース等を分解させてピットを形成するものや、熱可塑性樹脂と光吸収体とからなる記録層を塗設し、樹脂を融

解してピットを形成するものや、光吸収色素を蒸着し、これを融解してピットを形成するものなどが知られている。

このようなヒートモードの光記録媒体に書き込みを行うための記録光および読み出し光としては、書き込みおよび読み出し装置を小型なものとするために、750～830nmの発振波長の半導体レーザー等の長波長記録光を用いることが好ましい。

ところで、長波長光に吸収をもつ光吸収体のうち、代表的に用いられる色素としては、シアニン色素がある。

しかし、シアニン色素を記録層中に含有させたときには、熱や光に対する安定性が低く、生保存性が悪い。例えば、室内光にさらした状態で保存するようを場合、書き込みができる状態となつてしまふ。あるいは、高温下にて保存するようを場合、やはり書き込みができる状態となつてしまふ。

また、読み出し光のくりかえし照射により、

いわゆる再生劣化を生じ、C/N比が劣化する。

さらに、特に、色素と熱可塑性樹脂とから記録層を形成するようを場合、一旦形成したピットを消去光や熱により消去して、再書き込みをすることができるが、このような消去をくりかえすことにより、書き込み特性が劣化してしまう。

加えて、書き込み感度や読み出しのC/N比についても十分満足できない。

これに対し、熱や光に対する安定性の高い光吸収色素としては、フタロシアニン錯体がある。

しかし、通常のフタロシアニン錯体は、上記のような長波長光に吸収がなく、書き込みを行うことができない。

あるいは、一部のフタロシアニン錯体は長波長光に吸収のあるものもあるが、ヒートモードの媒体では、記録再生特性は光吸収特性のみで決せられるものでないことから、一部

のフタロシアニン錯体のうち、長波長光に吸収のあるものであつても、媒体に適用したときには、書き込み感度が低く、読み出しのC/N比が低い。

## II 発明の目的

本発明は、このような実状に鑑みをされたものであつて、その主たる目的は、半導体レーザー等の長波長の記録光、読み出し光を用いるようを場合、生保存性が良好で、再生劣化等が少なく、しかも書き込み感度と読み出しC/N比が高いなど、すぐれた特性をもつ光記録媒体を提供することにある。

本発明者らは、このようを目的につき競意研究を行つた結果、このような目的を達成する特定のフタロシアニン錯体群を見い出し、本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、基体上に、マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体である。

また、第2の発明は、基体上に、マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体と、自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂を含む記録層を有することを特徴とする光記録媒体である。

#### Ⅲ 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の記録層中には、マンガンフタロシアニンの6配位構造の錯体が含有される。

この場合、錯体は、中心金属原子としてマンガンをもち、このマンガンに、平面構造にて、フタロシアニン分子が4配位し、さらに、平面の上下から他の2つの配位子が配位して6配位構造をとっているものである。

このような上下から配位する2つの配位子が配位することによって、吸収が長波域にシフトし、しかもヒートモード媒体に適用して、感度とC/N比が格段と向上する。

なお、中心金属原子がマンガン以外では、本発明所定の効果は実現しない。

このような上下から配位する2つの配位子の種類には、特に制限はないが、2つの配位子のうちのいずれか一方または両方は、pKaが4~10であることが好ましい。

これにより、波長のシフト量が大きくなり、750 nm~830 nm、特に780~830 nmにおいて、10°以上の吸収係数 $\epsilon$ が得られ、しかも感度およびS/N比はきわめて高いものとなる。

この場合、配位子のpKaは4.5~6.0であるとより一層好ましい結果をうる。

このようなpKaをもつ配位子としては、ピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、3-エチルピリジン、3-イソプロピルピリジン、4-フェニルピリジン、3-アミノピリジン、4-ビニルピリジン、3-フェニルピリジン、3-ヒドロキシピリジン、3-2-ブチルピリジン、3,5-ジメチルピ

リジン、3-スチアリルピリジン、4-アミノピリジン、O-メチル-3-ヒドロキシピリジン、O-メチル-4-ヒドロキシピリジン、S-メチル-3-メルカプトピリジン、S-メチル-4-メルカプトピリジン等のピリジン類。

キノリン、3-ヒドロキシキノリン、5-アミノキノリン、6-アミノキノリン、イソキノリン、1-アミノイソキノリン、3-アミノインキノリン、4-アミノインキノリン、O-メチル-4-ヒドロキシキノリン、S-メチル-4-メルカプトキノリン、S-メチル-5-メルカプトキノリン、3-アミノキノリン、4-アミノキノリン、4-ジメチルアミノキノリン、4-ジメチルアミノ-3,5-ジメチルキノリン、6-アミノキノリン、7-アミノキノリン、5-ヒドロキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、7-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、5-アミノイソキノリン、6-アミノイソキノリ

ン、7-アミノイソキノリン、8-アミノイソキノリン等のキノリン類。

アクリジン、4-メチルアクリジン、4-メトキシアクリジン、9-メチルアクリジン、3-アミノアクリジン、9-アミノアクリジン、3,6-ジアミノアクリジン、9-ヒドロアクリジン、3-ヒドロキシアクリジン、4-ヒドロキシアクリジン、4-カルボキシアクリジン等のアクリジン類。

4-アミノペリミジン、2,4-ジヒドロキシペリミジン、2,4,6-トリヒドロキシペリミジン、5,5-ジエチル-2,4,6-トリヒドロキシペリミジン等のペリミジン類。

フエナントリジン、6-アミノフエナントリジン、3-ヒドロキシフエナントリジン、8-ヒドロキシフエナントリジン等のフエナントリジン類。

3-アミノピリダジン、4-アミノピリダジン等のピリダジン類。

ベンツイミダゾール類。

1-アミノフタラジン等のフタラジン類、  
その他、CN、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH等  
などがある。

これに対し、中心金属マンガンは、2価であつて、錯体全体が中性であつてもよい。

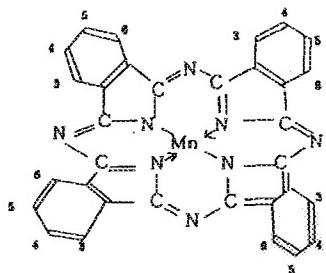
また、3価をとり、錯体がNa<sup>+</sup>等の陽イオンと塩を形成することもできる。

さらに、フタロシアニンは、非置換体であつても、置換基を有するものであつてもよい。

フタロシアニンが置換基を有するものである場合、置換基の数は総計12個、特に8個以下であることが好ましい。

そして、置換基は、ベンゼン環の任意の位置に結合することができるが、特にその4位または5位(下記)に結合することが好ましい。

錯体 種類	Mn II	配位子 1		配位子 2	
		フタロシアニン の 置換基	ビリジン	ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ビリジン C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ビリジン C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ビリジン
1	II	オクタ(4,5-シアノ)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
2	"	テトラ(5-オクチル)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
3	"	オクタ(5-オクチル)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
4	"	オクタ(5-オクチル)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
5	"	オクタ(5-オクチル)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
6	"	オクタ(5-オクチル)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
7	"	オクタ(5-オクチル)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
8	"	オクタ(5-オクチル)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
9	"	オクタ(5-オクチル)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
10	"	オクタ(5-シアノ)	ビリジン	3-メチルピリジン 4-メチルピリジン 4-エニルピリジン 4-ヒドロキシピリジン 3-アミノイソキノリン ビリジン 3-メチルピリジン 4-メチルピリジン	
11	Mn(Na <sup>+</sup> )	オクタ(4,5-シアノ)	CN	CN	
12	"	オクタ(4,5-オクチル)	CN	CN	
13	"	オクタ(4,5-オクチル)	CN	CN	
14	"	オクタ(4,5-オクチル)	CN	CN	
15	"	オクタ(4,5-オクチル)	CN	CN	
16	"	オクタ(4,5-オクチル)	CN	CN	



このような置換基のうち、特に好適なものとしては、シアノ基、カルボキシル基、アミノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルキルアミノスルホニド基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミノカルボニル基、アルキルスルホニアミド基、アルコキシ基、ハログン原子、ニトロ基等を挙げることができる。

次に、このような6配位構造の錯体のうち特に好ましい具体的化合物例を挙げるが、本発明は、これらのみに限定されるものではない。

このような錯体は、Inorganic Chemistry 7(6) 847 (1968) 等に記載されており、常法に従い置換または非置換のフタロシアニンを得た後、ピリジン等の配位子を添加し、未配位の配位子を減圧留去する等により容易に合成することができる。

以上詳述したような錯体は、記録光の照射により、記録光を吸収して融解可能であるので、錯体のみから蒸着ないし液化により記録層を設層してもよい。

ただ、一般には、記録層に、錯体とともに、自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂を含有させて、自己酸化性化合物を燃焼させたり、熱可塑性樹脂を融解させたりすることが好ましい。これにより膜物性が向上する。

記録層に含有される自己酸化性化合物は、昇温したとき、酸化的な分解を生じるものである。

このような自己酸化性化合物の例としては、特願昭55-99202号に記載したようなもの

を挙げることができるが、これらのうち、特にニトロセカルロースが好適である。

また、自己酸化性化合物に加えて、あるいは、場合によつては、これに加えて含有される熱可塑性樹脂は、記録光を吸収した光吸収体の昇温により、軟化するものであり、熱可塑性樹脂としては、公知の種々のものを用いることができる。

これらのうち、特に好適に用いることができる熱可塑性樹脂には、以下のようなものがある。

#### i) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンタン-1など。

#### ii) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合

体、エチレンプロピレンターポリマー(EPT)など。

この場合、コモノマーの重合比は任意のものとすることができる。

#### iii) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### iv) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリルニ

トリル共重合体、塩化ビニリデン-ブタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとすることができる。

#### v) ポリスチレン

#### vi) ステレン共重合体

例えば、ステレン-アクリルニトリル共重合体(AS樹脂)、ステレン-アクリルニトリル-ブタジエン共重合体(ABS樹脂)、ステレン-無水マレイン酸共重合体(SMA樹脂)、ステレン-アクリルエステル-アクリルアミド共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ステレン-塩化ビニリデン共重合体、ステレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

#### vii) ステロール型重合体

例えば、 $\beta$ -メチルステロール、 $\alpha$ -メチルステロール、2,5-ジクロルステロー

ル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ビニルナフタリン、 $\alpha$ -ビニルビリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体。

#### viii) クマロン-インデン樹脂

クマロン-インデン-ステレンの共重合体。

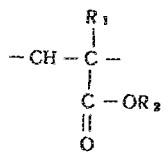
#### ix) テルペン樹脂ないしピコライト

例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や $\beta$ -ピネンから得られるピコライト。

#### x) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。

式



上記式において、 $R_1$ は、水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_2$ は、偏換または非

置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、R<sub>1</sub>は、水素原子または炭素原子数1～4の低級アルキル基、特に水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、R<sub>2</sub>は、置換、非置換いずれのアルキル基であつてもよいが、アルキル基の炭素原子数は1～4であることが好ましく。またR<sub>2</sub>が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基（特にジアルキルアミノ基）であることが好ましい。

このようす上記式で示される原子団は、他のくわしくし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

- XII) ポリアクリルニトリル
- XIII) アクリルニトリル共重合体

合体など。

共重合比は任意のものであつてよい。

- XIV) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチルエーテルなど。

- XV) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン6.10、ナイロン6.12、ナイロン9、ナイロン1.1、ナイロン1.2、ナイロン1.3等の通常のホモナイロンの他、ナイロン6/6.6/6.10、ナイロン6/6.6/1.2、ナイロン6/6.6/1.1等の共重合体や、場合によつては変性ナイロンであつてもよい。

- XVI) ポリエステル

例えば、シユウ酸、コハク酸、マレイン酸、アシビン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二

例えば、アクリルニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリルニトリル-ステレン共重合体、アクリルニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリルニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリルニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、アクリルニトリル-アクリル酸メチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

- XVII) ポリアクリルアミドないしダイアセトンアクリルアミドポリマー

ポリアクリルアミドないしアクリルニトリルにアセトンを作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

- XVIII) ポリ酢酸ビニル

- XIX) 酢酸ビニル共重合体。

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重

塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。そして、これらのうちでは、特に脂肪族二塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えは無水フタル酸とグリセリンとの縮合物であるグリプラタル樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリプラタル樹脂なども好適に使用される。

- XX) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができる。

- XXI) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂

特に、グリコール類と、ジイソシアネート類との結合によつて得られるポリウレタン樹脂、或中アルキレングリコールとアルキレンジイソシアネートとの結合によつて得られるポリウレタン樹脂が好適である。

XXI) ポリエーテル

ポリオキシメチレン、ステレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキサイドおよびグリコール、ポリプロピレンオキサイドおよびグリコール、ブロピレンオキサイド-エチレンオキサイド共重合体など。

ポリフエニレンオキサイド。

XXII) セルロース誘導体

有機酸エステル、エーテルないしこれらの中合体。

XXIII) ポリカーボネット

例えば、ポリジオキシジフェニルメタン

カーボネット、ポリジオキシジフェニルエタンカーボネット、ジオキシジフェニルプロパンカーボネット等の各種ポリカーボネット。

XXIV) 上記 I) ~ XXIII) の 2 種以上のプレンド体。

またはその他の熱可塑性樹脂とのプレンド体。

なお、自己酸化性化合物および熱可塑性樹脂の分子量等は種々のものであつてよい。

このような自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂と、錯体とは、通常、重量比で、1 剤 0.1 ~ 100 の広範な量比の中から、所望の書き込み感度が得られるように設層される。

このような記録層を設層するには、一般に常法に従い旋盤すればよく、その厚さは、一般に、0.01 ~ 2 mm 程度とされる。

なお、このような記録層には、この他、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、安定剤、分散剤等が含有されていてもよい。

なお、上記したように、記録層は、錯体を蒸着して形成することができる。

また、錯体のみから、あるいは錯体と自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂とから記録層を形成する場合、その後布に用いる溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系、酢酸アセチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、シクロエタン等のハロゲン化炭化水素系などを用いればよい。

このような記録層を旋盤する基体の材質には特に制限はなく、各種樹脂、ガラス、セラミックス、金屬等いずれであつてもよい。

また、その形状は使用用途に応じ、テープ、ディスク、ドラム、ベルト等いずれであつてもよい。

なお、基体は、反射層等の下地層を有するものであつてもよい。

また、記録層上には、透明基体を用いるとときに裏面として機能する反射層や、各種最上層保護層、ハーフミラー層などを設けることもできる。

本発明の媒体は、このような基体の一面上に上記の記録層を有するものであつてもよく、その両面に記録層を有するものであつてもよい。また、基体の一面上に記録層を旋盤したものと 2 つ用い、それらを記録層が向かいあうようにして、所定の間隔をもつて対向させ、それを密閉したりして、ホコリやキズがつかないようにすることもできる。

#### IV. 発明の具体的な作用

本発明の媒体は、走行ないし回転下において、記録光をパルス状に照射する。このとき、記録層中の錯体の発熱により、自己酸化性化合物が分解するか、あるいは熱可塑性樹脂や、錯体が融解し、ピントが形成される。

この場合、500～850 nm の波長の記録光、特に750～830 nm の半導体レーザーなどを用いたとき、きわめて良好な書き込みを行うことができる。

このように形成されたピットは、やはり媒体の走行ないし回転下、読み出し光の反射光ないし透過光を検出することにより読み出される。

なお、記録層に熱可塑性樹脂を用いるときには、一旦記録層に形成したピットを光なし熱で消去し、再書き込みを行うこともできる。

#### V 発明の具体的効果

本発明によれば、可視光はもとより、750～850 nm の波長の半導体レーザー、発光ダイオードを用いても、きわめて感度の高い書き込みを行うことができる。

これは、本発明の媒体が750～850 nm において、10°以上におよぶ吸光係数を持つことによる。

ニトロセルロースと、質量比で1:1となるように、ジクロロエタン2:シクロヘキサン2:トルエン1の溶媒中に溶解した。

これを、直径11 cm のアクリル樹脂ディスク基板上に、0.6 μm の厚さに塗布設層して、本発明の媒体を得た。

一方、これとは別に、媒体<sub>1</sub>を、比較用シアニン色素、3,3'-ジ(3-アセトキシプロピル)-1,1-ジフェニルアミノ-1,0,1,2-エチレン-5,6,5',6'-ジベンゾチアトリカルボンニアニンバークロレート(イーストマンコダック社製14401)にかえ、上記と全く同様にして、比較用の媒体を得た。

このようにして作成した2つの媒体につき、これを1800 rpmで回転させながら、AlGaAs-GaAs 半導体レーザー記録光(830 nm)を1 μm<sup>2</sup>に集光し、(集光部出力10 mW)、6 MHzの周波数で、パルス列状に照射した。

これにより、両媒体にはピットがトラック状に形成された。

また、きわめて良好な形状のピットを形成することができ、読み出しのC/N比もきわめて高い。

さらに、熱や光に対する安定性が高く、生保存性が良好で、室内光にさらしても、書き込み特性の劣化はない。

また、いわゆる再生劣化もきわめて少ない。そして、消去再書き込みを行うようなときにも特性の劣化は少ない。

#### VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例1

まず、上述の媒体<sub>1</sub>を、対応するフタロシアニン錯体にピリジンを配位させ、未配位ピリジンを留去して単離した。

錯体の同定は、可視光の吸収スペクトルと化学分析によつて行つた。

次に、この錯体を、窒素含量11.5～12.2%で、JIS K 6703にもとづく粘度20秒の

この後、読み出し光として、AlGaAs-GaAs 半導体レーザー(830 nm)を、1 μm<sup>2</sup>に集光し(集光部1 mW)、30 kHzの周波数のパルス列として、媒体1800 rpm回転下照射して、反射光のピーク-ピーク間のC/N比を測定した。

結果を表1に示す。

さらに、ピット形成後の媒体に、読み出し光を連続5分間照射して、C/N比の再生劣化を測定した。結果を表1に示す。

これとは別に、両媒体を40 Wの發光灯1 m下に24時間おいた後書き込みを行い、C/N比の測定を行い、耐光性を評価した。

また、両媒体を、150°Cの条件に5分間おいた後書き込みを行い、C/N比の測定を行い、耐熱性を評価した。

これらの結果を表1に示す。

表 1

媒 体	本発明	比 較
色 素	錯体系 1	シアニン
C/N 比	4.1 dB	3.5 dB
再生劣化(C/N比)	4.1 dB	2.8 dB
耐光性 (C/N比)	4.1 dB	—
耐熱性 (C/N比)	4.1 dB	—

なお、比較用の媒体では、上記の光ないし熱の存在下の保存により、書き込み不能の状態となつた。

表 1 に示される結果から、本発明の媒体が生保存性にすぐれ、再生劣化が少なく、高い C/N 比を得られることがわかる。

#### 実施例 2

実施例 1 における錯体系 1 を下記表 2 に示される化合物にかえ、実施例 1 と同様に、C/N 比、再生劣化、耐光性、耐熱性を測定した。

結果を表 2 に示す。

なお、各媒体において、記録光、読み出し光は、実施例 1 と同一の 830 nm のものを用いた。

表 2

媒 体	錯 体	C/N 比	再生劣化 C/N 比	耐光性 C/N 比	耐熱性 C/N 比
系	金 属	(dB)	(dB)	(dB)	(dB)
本 發 明	1 MnII	オクタ(4,5-シアノ) (ピリジン)×2	4.1	4.1	4.1
	2 *	(3-メチルピリジン)×2	4.0	4.0	4.0
	3 *	オクタ(4,5-ブチル オキシカルボニル)	4.2	4.2	4.2
	4 *	(4-フェニルピリジン)×2	4.1	4.1	4.1
	5 *	オクタ(4,5-シアノ) (4-ヒドロキシピリジン)×2	4.2	4.2	4.2
	6 *	オクタ(4,5-ブチル オキシカルボニル)	4.2	4.2	4.1
比	7 MnII	オクタ(4,5-シアノ)	2.8	2.8	2.8
	8 Cu	*	—	—	—
	9 Cu	*	(ピリジン)×2	—	—
	10 Ni	*	—	—	—
11	Ni	*	(ピリジン)×2	—	—

表 2 に示される結果から、本発明の効果があきらかである。

## 実施例 3

実施例 1 における鏡体膜 1 を鏡体膜 5 にかえ、ニトロセルロースをクマロン-インデン樹脂（日鉄化学株式会社製 V-120）にかえ、記録層の厚さを 0.5 μm にかえた他は、実施例 1 と同様に本発明の媒体を得た。

また、比色用のシアニン色素としては、3-エチル-2-[7-(3-エチル-2-ペニゾチアツリニリデン)-1,3,5-ヘプタトリエチル]ベンゾチアツリニウム パークロレート（イーストマン コダック社製 15671）を用いた。

実施例 1 と同様の条件で、830 nm にて記録および読み出しを行い、C/N 比、再生劣化、耐光性、耐熱性を測定した。

結果を表 3 に示す。

表 3

媒 体	本発明 比較	
	鏡体膜 5	シアニン
C/N 比 (dB)	4.2	3.5
再生劣化 C/N 比 (dB)	4.1	2.6
耐光性 C/N 比 (dB)	4.2	—
耐熱性 C/N 比 (dB)	4.0	—

シアニン色素を用いる比色用媒体は、光および熱の存在下での保存性に劣り、書き込み不能となつておき、これらの結果から、本発明の効果があきらかである。

## 実施例 4

鏡体膜 1 および膜 5 を 0.02 μm 厚に蒸着し、実施例 1 と同様の測定を行い、表 4 に示される結果を得た。

表 4

媒 体	本発明	本発明
鏡体膜	1	5
C/N 比 (dB)	4.3	4.4
再生劣化 C/N 比	4.2	4.2
耐光性 C/N 比	4.3	4.4
耐熱性 C/N 比	4.3	4.3

## 実施例 5

熱可塑性樹脂として、数平均分子量 10 万のポリスチレンおよびナイロン 6/66/12 共重合体を用い、また色素として化合物膜 1 を用い、実施例 1 に準じ、本発明の 2 種の媒体を作製した。

この場合、樹脂と色素との重量比は 3 : 1 記録層厚さは 0.7 μm とした。

実施例 1 と同様、830 nm の AlGaAs - GaAs 半導体レーザーにて書き込みおよび読み出しを行い、C/N 比、再生劣化、耐熱性

耐光性を測定した。

また、書き込み後、100 °C の赤外線ヒーターを 20 秒間全面照射して、ピットを消去後、再書き込みを行つた。

くりかえし 10 回の消去、再書き込みを行い、C/N 比を測定し、消去劣化を評価した。これらの結果を表 5 に示す。

表 5

媒 体	本発明	本発明
樹 脂	ポリスチレン	ナイロン
C/N 比 (dB)	4.2	4.0
再生劣化 C/N 比 (dB)	4.1	3.8
耐光性 C/N 比 (dB)	4.1	4.0
耐熱性 C/N 比 (dB)	4.0	3.8
消去劣化 C/N 比 (dB)	4.2	4.0

表 5 に示される結果から、本発明の効果があきらかである。すなわち、再生劣化が少

なく、生保存性にすぐれ、良好なC/N比を示し、消去、再書き込み特性もきわめて良好であることがわかる。

出版人 東京電気化学工業株式会社

代理人 弁理士 石井 開一